



TITLE:

抄録

AUTHOR(S):

CITATION:

抄録. 物理化學の進歩 1935, 9(5): 95-103

ISSUE DATE:

1935

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46008>

RIGHT:

抄 録

1. メチル及エチル基を含む多原子分子の吸収スペクトル
2. 陽極反応に及ぼす電極表面の影響
3. 界面に於ける電氣の移動に就て(硝子-水銀系)
4. 表面の物理的性質 [I] 液體膜の粘流: 表面力の作用範圍
5. 稀薄水溶液の表面張力研究より得たるパルミチン酸ナトリウム分子の大きさ
6. オルガノゾルに對する各アルコールの比沈澱力に就て
7. 活性炭の化學的收着に就ての研究 [VI] 活性炭の懸濁液の P_H に就て
8. 一酸化炭素にて被毒せられたる擔持銅による水素の吸着
9. 反應速度と酸化還元ポテンシャルとの關係に對する研究 [I] ハロゲンによる蟻酸イオンの暗黒酸化
10. フリーデルクラフトに依るケトン及炭化水素合成の反應動力學的研究
11. 氣體不均一系觸媒反應に於ける活性度と活性化エネルギー
12. 廢物より酸化白金觸媒の製造
13. 新しき真空管電壓計

1. メチル及エチル基を含む多原子分子の
吸収スペクトル

H. W. Thompson, Proc. Roy. Soc.

[A], 150, 603-14 (1935).

一般に多原子分子の吸収スペクトルは吸収帶の複雑性による分析の困難と、連續スペクトルが屢々現はれる爲により、分子の勵起狀態に關する智識を得る事が仲々難しい。従つて詳細な分析の行はれたものは僅か少数 (ClO_2 に就て Urey & Johnston, Phys. Rev., 38, 2131 (1931); SO_2 に就て Watson & Parker, ibid., 37, 1484 (1931)) に過ぎない。

著者はメチル及エチル基を含む、原子價を異にする二三の化合物系列に就て、水素放電管を光源に用ゐ、吸収層の厚さを 5-100 cm として吸収スペクトルを撮影したその結果は次の通りである。

- 1). $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ —ca. 2600 Å より紫外の方に亘つて連

續スペクトル, (2) $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ —ca. 2800 Å より連續スペクトル。その中 2420-2300 Å の領域に、擴がつた明確でない吸収帶系が現はれる。溫度を 300° にすると ca. 2451 Å に吸収帶が現はれる。 (3) $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ —壓力が高い時は 2380 Å より連續, 壓力の低いときは 2302, 2345; 2305, 2290; 2250, 2235 Å に比較的強い吸収帶が現はれる。帶は不明確であるが、明かに紫の方に頭を有し赤方へ暈してゐる。吸収管を長くすれば 2420-2760 Å の間に再び連續スペクトルが現はれる。 (4) $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ —ca. 2350 Å より連續, (5) $\text{Ge}(\text{ClH}_3)_4$ —ca. 2330 Å より連續, (6) トリメチルアミン $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ —ca. 2600 Å より連續, (7) トリエチルアミン $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ —Ca. 2700 Å より連續, (8) トリエチルフォスフィン $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ —ca. 2500 Å より連續, (9) 硫化ジエチル $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ —ca. 2200 Å より強い連續吸収, 低壓に於て 2290 Å に擴がつた吸収帶を現はす。 (10) ジメチル及ジエチルエーテル—ca. 2350 Å より弱い連續吸収, (11) エチルメルカプタン $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ —2750 Å より連續吸収。

斯くの如く吸収帶の得られたのは $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 及 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ のみであつてその他は連續吸収である。著者は $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 及 $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ に現はれた吸収帶に就て分析を試み、エネルギー階段圖を畫き、勵起狀態の振動數を求めてゐる。例へば $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ に就て主なる間隔 307, 301, 298 cm^{-1} は $\text{Hg}-\text{C}$ 結合の勵起狀態に於ける對稱的原子價振動に屬し, 1047, 1041, 1060, 1057 cm^{-1} は對稱的變形振動に屬する。前者は正規狀態の振動數 496 cm^{-1} より小なるが故に帶が紫の方に頭を有し、従つて勵起によつて結合力が弱まる事が分る。更に光化學的分解生成物並びに螢光に關しては現今研究中である。(北川)

2. 陽極反應に及ぼす電極表面の影響

O. J. Walker & J. Weiss, Trans.

Farad. Soc., 31, 1011-7 (1935).

曩に Glasstone と Hickingling は陽極反應の理論を呈出した。それに依ると陽極に於て放電によつて出來た OH の結合により最初に H_2O_2 が出來る。又チオ硫酸鹽、亞硫酸鹽及び醋酸鹽の陽極酸化の際に Pb , Ag , Mn , Co 等の鹽類を加へると陽極反應が著し

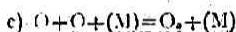
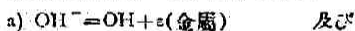
く變るが之は此等の金屬の鹽類が H_2O_2 を接觸的に分解するからであると云ふ。然るに著者の考へによれば陽極に於て H_2O_2 は生成せず從て Pb, Ag 等の鹽類の働きは H_2O_2 を接觸分解するにあるのではなく陽極表面の性質を變へるにある。事實醋酸酸性の醋酸加里溶液に Pb, Ag 等の醋酸鹽を加へて電解してみると陽極(白金)に之等の金屬の酸化物が沈着する事がわかる。この酸化物の爲に陽極の性質從て陽極反應が變つてくるのである。

理論的考察 一般に陽極金屬表面とその吸着層中のイオンとの間にポテンシャル障壁がある。吸着した陰イオン或は分子から陽極金屬中へ電子が移行し得るが量子力學に従へばこの電子移行は主として同じエネルギー水準間に起るものである。故に電解の場合に次の如き關係が成立しなければならない。

$$\psi + V_A > E_{ion} + H_{ion} - (Ar - Ai) \quad (1)$$

こゝに ψ は金屬電極の仕事函數、 V_A は加へられた正ポテンシャル、 E_{ion} は吸着された負イオンの電子親和力、 H_{ion} は負イオンの水和熱、 Ai はイオンの吸着熱、 Ar はイオンが放電して出来た基の吸着熱である。

陽極に於ける O_2 の發生 O_2 の發生に對しては我々は次の如く考へなければならぬ。

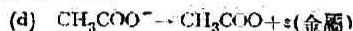


(1) 式よりわかる如く電子移行が起る爲には我々は V_A を増して仕事函數を増加せしめる必要がある。 V_A 即過電壓は金屬及び表面の異なるにつれて異なるものであるが ψ が増し OH 基の吸着力が増加するほど減少する事がわかる。仕事函數は吸着瓦斯の影響を受ける事はよく知られた事實であるが吸着された酸素は普通仕事函數を増加し從て過電壓を減少せしめる。又粗なる表面は OH 基に對し強い吸着力を示すから過電壓は低い筈であるが實驗結果は之を支持する。

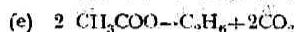
陽極に於ける酸化反應 陰イオンの酸化と酸素の發生が同時に起つてゐる場合を考へる。この時任意の陰イオン A^- と OH^- との放電に對し (1) 式を考へると

$$\psi + V_A \begin{cases} > E_{OH^-} + H_{OH^-} - \Delta A_{OH} \\ > E_{A^-} + H_{A^-} - \Delta A_A \end{cases}$$

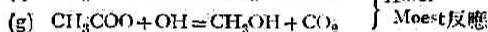
(但し $\Delta A \equiv Ar - Ai$) となる。中は場合によつて少し異なるが今この差を無視する。然る時は $E_{OH^-} > E_{A^-}$ であると OH^- よりも A^- の方が放電しやすい(普通の陰イオンに對しては $H_{A^-} > H_{OH^-}$)。 ΔA_{OH} が比較的大なる時のみ OH^- が最初に放電する事が出来る。故に一般に陽極の過電壓が高い(滑かな白金)時は A^- が放電し、低い(白金黒、金屬酸化物)時は OH^- が放電し易い事がわかる。例へば醋酸鹽の陽極酸化に於ては電極が滑かな白金なる時は醋酸イオンの直接放電が行はれ



若しその時他の反應性物質が無ければ



なる反應をなし(Kolbe 反應)事實上 O_2 は發生しない。一方白金黒をつけた白金, Cu, Ni, Fe, Pb, O_2 , MnO_2 , Ag_2O の如き低い過電壓のものを陽極とする時は主として OH^- が最初に放電しそれが次の如く反應する



そして若干の O_2 の發生を見る。之に反し電極が $Hg(CN)_2$, KCN, brucine 等にて被毒せられたる時は OH^- の放電の過電壓は増し再び Kolbe 反應が盛んになる。Hofer-Moest 反應は Kolbe 反應よりも著しく低電壓で起るが之は反應 (f) (g) に於ては電解質による復極が行はれるかである。以上醋酸に就て述べた考察は他の反應にも當嵌る。(田村)

3. 界面に於ける電氣の移動に就いて (硝子-水銀系)

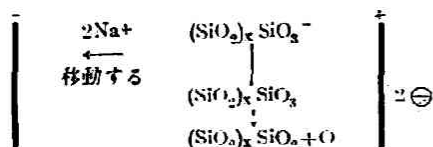
E. Manegold u. C. Stüber, Z. physik. Chem.

[A], 173, 321~9 (1935).

水銀で掩はれた硝子膜を高溫和して之を通して直流電流を流す際に、その電氣の移動が如何なる風に行はれて居るかを見る爲に、硝子膜の爲に起る種々の電氣的性質、及び硝子膜の陽極層に現はれて来る現象に就いて觀察が行はれた。裝置は簡單で厚さ 0.11cm のフラスコ型の硝子膜の内外に水銀を満し、細い白金線を以つて電氣を導いた。全體を電氣爐に入れて高溫和に保つた。溫度は大體 $330^\circ C$ 電壓は 350 volt で行つた。此の状態で硝子隔膜を通して流れる電流は最初は大體 12mA 程度で直ちに減少し

20分位では1m. A. に降下する。電流の方向を交互に換へて数回連続的に電流を流すと、硝子膜に次第に黒褐色の汚點が生じて來、終に穴が開くのである。この汚點は濃硝酸にも下水にも溶けないが唯弗化水素酸に溶ける。これが珪素の酸化物であることは既に知られて居る。著者等は更に精細な分析の結果、白金の存在を認めた。又かゝる汚點の下硝子膜には必ず顕微鏡的割目が見られた。

上述の現象を次の如き圖に依て説明して居る。



硝子膜に於ける白金の存在は電氣の導線として使用した白金線がアマルガムとなり、水銀中で白金イオンとなつて、硝子面の方に移動しその陽極面の割目から進入したものと考へられる。硝子膜に用ふる硝子の種類によつて此等の現象も異なり、ナトリウムの含量が多い硝子の方が電導率が良く、汚點も判然と現はれる。

著者等は又硝子——瓦斯系、及び硝子——硝酸銀(熔融状態にあるもの)系、に就いて同様な實驗と測定とを行つた結果を報告して居る。その結果として界面(硝子—他物質)に於ける電氣の傳導の機構に對して、次の二つの説明がなされた。

一つは上述の硝子——水銀系の様に別に實質的に小部分が移動することに依つて電氣が傳へられるのではなく、丁度金屬の電氣傳導の様に電氣が硝子内を移動する即ち普通の電氣傳導と。も一つは硝子—硝酸銀系の場合の様に小部分の移動を以つて即ち銀自身がイオンとなつて硝子内に移動し、硝子内のナトリウムイオンと共に電氣を傳へる原因となる、即ちイオンによる傳導とである。(遠藤)

4. 表面の物理的性質「II」液體膜の粘流・

表面力の作用範圍

S. H. Bastow & F. P. Bowden, Proc. Roy.

Soc. [A], 151, 220~33 (1935).

本研究は固體表面が其と接する液體の内部の如何なる深さ迄影響を及ぼすか、換言すれば液體に幾許の距離迄剛體的構造を附與するかを知らんが爲めの

試みである。實驗は鋼鐵製圓板の中心より下から流出せしめた液體を鐵板の上方に極めて接近して平行に置かれた硝子圓板との間に出來た間隙を外方に流動せしめ、液體に加へられる流體靜力學的壓力と流動速度との關係を調べるにある。壓力は液面の差、流動速度は目盛された管を通過する小氣泡の運動速度で測定される。若し壓力と流動速度とを圖示した時原點を過ぎる直線が得られるならば、固體表面は液體に剛性的性質を附與しないものであり、反對に固體表面が剛性化するものであれば、或少量の壓力に對して液體は流動しないといふ風に抵抗を示すべき筈である。

液膜を $20 \sim 50 \times 10^{-5}$ cm の程度とした實驗結果の示す所は、チクロヘキサンの如き無極性液體に於ても亦プロピルアルコール、水(水點近くに於てさへも)、純醋酸、パルミチン酸エチル懸濁液及鹽化リチウム飽和水溶液の如き有極性液體に於ても全く同様に流動速度に何等の抵抗が現はれない、即ち剛性を示さないのである。然るにオレイン酸アムモニウム水溶液は元來液晶の性質を有し多少の剛性を示すものであるが、之では明瞭に抵抗が現はれるのである。されば普通の液體は固體表面の存在に依つて剛性化されるものではなくて、剛性を示すものは元々液自身に具有されたものであるといふ結果に成つた。

一方液體膜の粘度を bulk のものと同一と假定して流動液量の測定から計算的に出した液膜の厚さは前述の光學的のそれとよく一致するのである。之は固體表面の存在が液體膜内に剛性を顯現せしめないといふ第二の面して獨立的な證據となるのである。

然し普通の液體が固體表面の存在に依つて剛性を現はさないといふ此結論は、固體表面より 1000\AA 迄の機械的性質を表現するものではない。何故ならば使用された固體面の平滑さ及兩面間の距離測定等の正確さに一定の限度があるからであつて、斯る範圍内の事に就ては何等の斷案を下し得ないものであり、唯 1000\AA 以上の所では表面力は液體に機械的影響を及ぼし得ないといふ事を確めたものである。結局表面力が $1500\text{\AA} \sim 50,000\text{\AA}$ 迄も及ぶといふ報告に對して反證を擧げ、表面力は高々 1000\AA 以内であり又恐らくはすつと小さいものであらうと想像して居る。

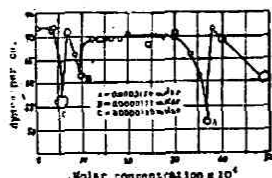
(小野)

5. 稀薄水溶液の表面張力より得たるパルミチン酸ナトリウム分子の大きさ

E. R. Washburn & G. W. Berry, J. Am.

Chem. Soc., 57, 975-7 (1935).

閉止系の Capillarmeter を使用して, Na-Palmitate の飽和水溶液 (0.0004878 molar 25°C) を次第に稀釋してその平衡界面張力を測定し次圖の如き界面張力—濃度曲線を得た。



即ち A, B, C の各濃度で界面張力は極小を示してゐる。圖に於て最初の極小(A)は Capillary meniscus 及其下の硝子管の壁に溶質分子の單分子層が出来ると丁度十分な濃度の時起ると考へられる。扱て溶質分子は系の界面エネルギーが極小になる様に定向する傾向がある。而して界面エネルギーの極小なる場合は溶質分子が界面面積を極小にする様な位置を占め、全面上に連續的な單分子膜を作る場合である。故に濃度が減少すれば溶質分子は界面エネルギーを出来るだけ低くする様に定向する。即分子はカルボキシル基の周りを廻轉して界面全部を覆ふ様に他の適當な分子表面を界面に露出して配列するのである。(B)は斯る濃度の時に生ず。更に濃度が減少する時には溶質分子はその最大表面を界面に露出する様にカルボキシル基を軸として廻轉して配列する。(C)は此の時に生ず。

故に次の様な假定をするならば (A), (B), (C) に於ける濃度より分子の大きさが計算される。

(1) 分子が上記の如く定向吸着して界面張力の極小を表す様な濃度の時には表面に單分子膜が出来。(2) 異つた稀釋度に於ても吸着が起る面積は變らない。(3) 極めて低い濃度に於ては Meniscus 附近に於ける一定容積からの吸着は實際的には完全である。(4) 分子の容積は不變で縦、横、厚さの積に等しく、且つ分子容をアボガドロの數で割つたものに等しい。(5) 膜中の Na-Palmitate の比重は固體の密度と等しい。

依つて A, B, C 等の極小點に於ける吸着したる分子數及一分子の容積について下記の式が得られる。

$$A/l_1l_2 = VC_a \quad A \text{ に於て}$$

$$A/l_1l_2 = VC_b \quad B \text{ に於て}$$

$$A/l_1l_2 = VC_c \quad C \text{ に於て}$$

$$l_1l_2l_3 = \frac{M}{6.06 \times 10^{23} \times d} = v$$

A: 吸着の起つた面積, V: 吸着の起る系の體積, C_a : A に於ける濃度 3.654×10^{-4} molar, C_b : B に於ける濃度 0.975×10^{-4} molar, C_c : C に於ける濃度 0.580×10^{-4} molar, $l_1l_2l_3$: 分子の3次元の長さ, l_1 が最大で l_3 が最小, d: Na-Palmitate の比重 0.854 25°C, M: Na-Palmitate の分子量 278.25, v: Na-Palmitate の分子容 5.38×10^{-22} cc.

故に上式を解いて

$$l_2 = \sqrt{\frac{C_a v}{C_b C_c}} = 6.2 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$l_1 = l_2 C_a / C_b = 23 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$l_3 = l_2 C_c / C_b = 3.7 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

此の分子の最小斷面積及長さは Langmuir の film method によつて測定されたものと大差はない。

(一柳)

6. オルガノゾルに對する各アルコールの比沈澱力に就て

B. Yamaguchi, Kolloid-Z., 72, 51-5 (1935).

最近の發表に依れば卵蛋白及血清のゾルに對する各アルコールの比沈澱力 (relative Fällungskraft) と透電的分子分極作用との間に數量的關係の成立することを報じてをり、約10種のアルコールに就き行つた結果は、a を比分子沈澱力, P_{max} を最大分極度, $P_{s,m}$ を100%の場合のアルコールの分子分極度, K_1 , K_2 は蛋白ゾルの恒數とすれば

$$(a + K_1)(P_{max} - P_{s,m}) = K_2$$

なる關係が成立する。

而してオルガノゾルの安定度には透電量が關係あることが明白であるとされてゐる。

著者は之等の報告に基き沈澱力を 25°C の恒温槽に於て Polystyrol の $C_{10}H_8$, C_6H_5Cl , 醋酸エチル溶液の一定量と取り之にメチルアルコール以下異性體も含めて n-oktyl までの12種のアルコールを夫々ミクロビュレットで滴下しその沈澱力を實驗してその結果を圖表に示し夫々説明を加へてゐる。

注目すべきは比沈澱力はアルコールの分子量の増大につれ大となることであつて a と $P_{s,m}$ との間に

は

$$\frac{a-1}{(P_{2,m}-36.8)^n} = K.$$

なる関係があることを示してゐる。36.8は純粋のメチルアルコールの分子分極度の値、 n , K は當該ゾルの固有恒数である。

又 Polystyrol の各溶劑に對する粘度に就いても粘度式

$$\frac{1}{d}(\eta_T - 1) = K_p \cdot C_p$$

の K_p の値が(式に於て η_T は相對粘度、 C_p は濃度(%) 醋酸エチル溶液の場合の他の場合と値の異なるを指摘し此の混液の沈澱過程は双極子凝固であると解すべきであると論じてゐる。(萩野)

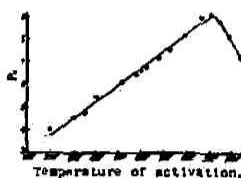
7. 活性炭の化學的收着に就ての研究[VI]

活性炭の懸濁液の P_H に就て

A. King, J. Chem. Soc., 889~94. (1935).

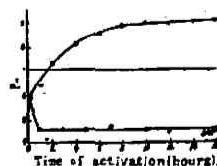
前報迄に於て O_2 氣流中高温及低温に於て活性化されたる兩炭素は其の諸性質に於て著しき相違のある事が明かにされた。本論文の目的は活性炭の水に於ける懸濁液の P_H が活性化温度によつて如何に變化するか、又活性化の時間、活性化の媒間、時效々果等が P_H に如何に關係するかを見んとするにある。

著者は砂糖炭を種々の温度に於て活性化したるものを用ひ、其の傳導度測定用水に於ける懸濁液の P_H を硝子電極と真空管電位差計を用ひて測定し、次の事實を明かにした。(1) P_H に對する活性化温度の影響は第1圖の様である。然も之は再生的であつて P_H は或温度に於て活性化されたる炭素の特徴であることが解つた。此圖に於て



900° に P_H の極大のある事は注意すべきであつて、之は酸及アルカリ吸着に對する他の研究者の觀察とも一致する所であると。著者は石墨、獸炭、木炭等を用ひて P_H の絕對値は相違するが傾向に於て第1圖と同様な結果を得た。(2) 活性化の時間が P_H 値に及ぼす影響を研究し第2圖の如き結果を得た。即ち低温活性化に於ては P_H の一定値を與へる様な表面條件に速かに達し得るが、高温の場合には8hr後に於て漸く達し得られる。(3) 活性化の媒間と

して CO_2 或は O_2 を使用せるもの、 P_H は略同一であつた。(4) 低温活性化の炭素は空氣中に放置しても其の P_H は變化しないが、高温の炭素は漸次値を減少する。

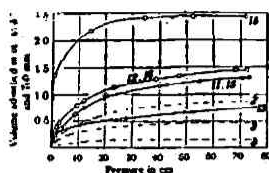


以上の事實より著者は活性化温度による炭素表面の性質の相違は何によるかを論じ、且つ H^+ , OH^- の生ずる機構を考察してゐる。扱て著者は高温及低温活性化の炭素の性質の差異につき、他の研究者に倣ひ其の思索假説として活性化中に炭素表面に二種の相違せる表面化合物が生ずるとして來たのである。即ち高温に於て鹽基性酸化物、低温に於て酸性化合物が生ずるとした。此の説を此の場合にも採ると、第2圖により酸性酸化物は容易に出来るが、鹽基性酸化物は然らざる事、又(4)により之は不安定で漸次酸化されて酸性酸化物になる事が解る。活性炭による H^+ , OH^- の生ずる機構に關し、活性炭に含まれて居る不純物即ち酸或はアルカリの溶解を考へる事は不合理であるとしてゐる。何となれば(1)によれば P_H が活性化温度の函數なる事は凡ての種類炭素、殊に不純物を深山含有すると考へられる市販の炭素に就ても一般的性質であるからである。故に H^+ , OH^- の優先的吸着によるのであるか、或は上記表面化合物の特殊的作用によるのであるかは今尙は不明であるとしてゐる。然しながら P_H の活性化温度による變化は活性炭の最も重要な基礎的性質と云ひ得べく、吸着劑又は觸媒としての活性炭の作用を考へるには先づ之が究明に俟たねばならないとしてゐる。又活性炭の性質を示すのに普通比重、色澤吸着能等を以てしてゐるが、それよりも P_H を以てするのがより妥當であり且つ重要であると結んでゐる。(萩野)

8. 一酸化炭素にて被毒せられたる擔持銅による水素の吸着

C. W. Griffin, J. Am. Chem. Soc., 57, 1206~8 (1935).

著者の得た實驗結果の一部は下圖の如きものである。圖は 0° に於ける擔持銅による水素の吸着等温線である。曲線2, 3及4は 1000g. の擔持體 (diatomite



brick) に対して 1 モルの銅に就て、被毒なくして行へる結果である。Pease 及 Griffin (J. Am. Chem. Soc., 49, 25 (1927) 参照) は、銅に就て上記と同様な現象を観察し、非常に活性なる中心の比較的少ないことを指摘してゐるが、上記現象に就ても之と同様なことが考へられる。曲線 11, 12, 13, 14, 15, 及 16 は 1000g. の擔持體に對して 2 モルの銅に就て行へる實驗にして 11 及 15 は被毒なくして行へるもの、12 及 16 は 0.039cc. の一酸化炭素にて被毒、13 は 0.74 cc. にて同様被毒して行へるもの、14 は毒物たる一酸化炭素のみにて行へる實驗である。0.039cc. の毒を使用する時は水素の吸着が増大する。而してその増加の程度は凡ての壓力 (0—80cm) に於て略々同一である (11, 15 及 12, 16 参照)。毒を稍々多量使用する時は等溫線は低壓力に於ては 0.039cc. の毒使用の 12, 16 と同様であるが、併し段々壓力が高くなるにつれて直ちに等溫線は低下するのである (13 参照)。11, 15 及 12, 16 の兩曲線及 13 の曲線を觀るに溶解が始んど起らない低壓力に於ては吸着量が毒によつてかへつて増加する。併し 0.74cc. 毒の場合は壓力が大になると原子狀水素の生成を妨害する毒によつて、第二次吸着因子が除かれるが故に吸着は減少して來る様に考へられる。上記の實驗結果より考察するに著者の使用せる擔持銅には少くとも 0.039cc. の一酸化炭素を吸着する箇かの非常に強い活性中心が存在することを指示し、斯る毒は水素の吸着に際して水素との特別な結合を起し、低壓力に於ては吸着を増加せしめる。毒の多量を使用せる場合には毒が最活性部に吸着される量は非常に少量で、大部分は中間の活性部に吸着されると考へられる。興味あることには 1cm. 附近の低壓力に於ては 0.74cc. 毒の場合も 0.039cc. 毒の場合も略々同様な水素の吸着量を示すのである。之を要するに極少量の毒は銅の最活性部に吸着する、而して此時毒は水素の吸着を自由表面の場合よりも一層よく行はしめるのに重要な役割を演ずることが解り、一方多量の毒は僅かの最活性部に加ふるにそれ以下の活性部に吸着し、水素の吸着をむしろ妨害する。故に上記實驗結果の 12, 16 及 13 の二つの場合の水素吸着の舉動の相違は吸着の第二次的

因子が消失すること起因するものであらうと考へられる。(川北)

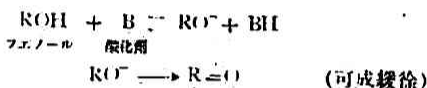
9. 反應速度と酸化還元ポテンシャルとの關係に對する研究 [I] ハロゲンによる

。蟻酸イオンの暗黒酸化

B. F. Chow, J. Am. Chem. Soc.,

57, 1437—40 (1935).

從來動力學的速度恒數と熱力學的平衡恒數の間には外觀上何等關係がない様に考へられてゐたが、最近、かゝる斷定を下し得ない様な種々の實驗が可成行はれてゐる。茲に Conant 及び Pratt は amino-phenol 及び phenol 類の “apparent oxidation potential” の研究に於てそれ等の酸化速度が、使用する酸化剤のポテンシャルに關係ある事を見出し、反應が次の 2 段階



により進行すると假定して實驗的に成る關係式を導き、又本著者は既に、ferricyanide なる觸媒の存在に於ける oleic acid 及び linseed oil の酸素吸収の實驗に於て Conant 及び Pratt のそれに若干類似せる次の如き關係式を實驗的に導いた：

$$\text{速度} = k e^{(nFE/3RT)} \quad (1)$$

茲に e は自然對數の底、 E は此の系の酸化還元ポテンシャル、 n, F, R, T は電氣化學にて使用すると同様の意味を持つ。

扱て、蟻酸イオンのハロゲンによる暗黒酸化の速度式に (1) 式を用ひる時は

$$-d(X_2)/dt = k(r) (X_2) e^{(nFE/3RT)} \quad (2)$$

茲に E は此の系の酸化還元ポテンシャルで、 $E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(X_2)}{(X^-)^2}$ に等しく、 X_2 は遊離ハロゲン、 X^- はハロゲン化物、 r は蟻酸イオン、 t は時間、 k は速度恒數、 E_0 は標準酸化還元ポテンシャル、 E のこの値を (2) に入れると

$$-d(X_2)/dt = k_1(r) (X_2)^{1/2} / (X^-)^{2/3} \quad (3)$$

茲に $k_1 = k e^{(nFE_0/3RT)}$ で、若し之が正しければ一つの酸化剤に對し此の k_1 は實驗條件を變へるも恒數の筈である。

實際ハロゲンとして I_2, Br_2 を用ひ實驗條件を適當に變へるも k_1 の値は一定となる、勿論從來の研究

方法でこの速度を計算した場合、一定の蟻酸イオン濃度に對し一次反應に對する質量恒数を與へるが、かゝる方法では I_2 , Br_2 による酸化速度の間に何等關係を求める事が出来ない。然し(3)式によれば之等を標準酸化還元ポテンシヤルにより關係付ける事が出来る。次に示す $\ln k$ の一致(I)及び續いて著者が行へるハロゲンによる蟻酸の酸化の研究[J. Am. Chem. Soc., 57, 1440 (1935)]に於ける同様の結果(II)は本關係式の正しい事を實驗的に證明してゐる。

酸化剤	k_1	E_0	$\ln k$
(I) {	I_2 6.5×10^{-2}	0.62	-18.8
	Br_2 5.0×10^3	1.087	-19.6
(II) {	I_2 1.59×10^{-4}	0.62	-24.9
	Br_2 38	1.087	-24.6
	Cl_2 4.1×10^5	1.40	-23.5

(松山)

10. フリーデルクラフトに依るケトン及び炭化水素合成の反應動力學的研究

H. Ulich u. G. Heyne, Z. Elektrochem.,

41, 509~14 (1935).

フリーデルクラフトの反應は有機合成化學に於て極めて重要な觸媒反應であるにも拘らず今迄反應動力學的研究はあまり行はれなかつた。

著者は $AlCl_3$ 及び $GaCl_3$ を觸媒として(1)ベンゼンとベンゾイルクロライド、(2)ベンゼンとn-プロピルクロライドとの兩反應に就き反應速度の解析を試みた。

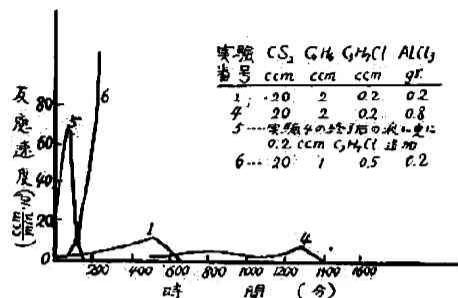
装置は恒壓の下に於て、反應により生成さる蟻酸の容積を測定する方法によつた。反應温度は30°Cであつた。

(1)の反應即ち $C_6H_5COCl + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5COC_6H_5 + HCl$ なる反應に就ては既に他の實驗者によつて明かにされたる如く $AlCl_3$ を觸媒とする時は中間物質として $AlCl_3 \cdot C_6H_5COCl$ が出来、下式の如く反應が行はれるものと考へられる。

$AlCl_3 \cdot C_6H_5COCl + C_6H_6 \rightarrow HCl + AlCl_3 \cdot C_6H_5COC_6H_5$
此式によれば2分子反應であるが實驗はベンゼン過剰にて行つた故、單分子反應の形をとつた。生成せるベンゾラエノンと $AlCl_3$ との錯化合物は、反應物と $AlCl_3$ との錯化合物よりも安定なる爲觸媒は次

第に不活性となつた。

(2)の反應、即ち $C_3H_7Cl + C_6H_6 \rightarrow C_3H_7C_6H_5 + HCl$ なる反應速度を $AlCl_3$ の存在の下に二硫化炭素溶液中に於て測定せる結果圖の如き極大點を有する曲線を得た。



圖に於て示されし如く、ベンゾールの濃度には殆んど無關係なれども C_3H_7Cl の濃度を増せば反應速度が著しく増大し、又 $AlCl_3$ が反應によつて極めて活性となる事は前の反應の終りし後に新しく反應物質を加へて行つた實驗5によつて示される。

活性状態となりし $AlCl_3$ の表面には新しく液相の存在が認められた。

是等の實驗によつて次の機構が考へられる。即ち固體 $AlCl_3$ の表面では反應は徐々に行はれるのみであるが一旦反應生成物を生ずれば此物は溶媒の二硫化炭素よりも一層容易に $AlCl_3$ を溶かし($AlCl_3$ との間に錯化合物の生成が考へられる)、此溶液になりし $AlCl_3$ が $AlCl_3 \cdot C_3H_7Cl$ 錯化合物生成に都合よく反應するものと考へられる。

$AlCl_3$ の代りに $GaCl_3$ を用ひて一層此反應の機構が明にされた。但し此場合、曲線の極大點は原點に近くなつた。 $GaCl_3$ の場合は $AlCl_3$ の時と同様に主反應速度は $GaCl_3 \cdot C_3H_7Cl$ とベンゼンとの間に行はれるものと考へられる。

今溶解せる $GaCl_3$ は $GaCl_3 \cdot C_6H_6$ 及び $GaCl_3 \cdot C_3H_7Cl$ の兩者の錯化合物として存在し且つ

$C_3H_7Cl + GaCl_3 \cdot C_6H_6 \rightleftharpoons GaCl_3 \cdot C_3H_7Cl + C_6H_6$
なる平衡が成立するものとすれば、

$$[GaCl_3 \cdot C_3H_7Cl] = K \cdot \frac{[C_3H_7Cl][GaCl_3]}{[C_6H_6] + K \cdot [C_3H_7Cl]}$$

故に反應速度は

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k[GaCl_3 \cdot C_3H_7Cl][C_6H_6] \\ &= k \frac{[GaCl_3][C_3H_7Cl][C_6H_6]}{[C_6H_6] + K \cdot [C_3H_7Cl]} \end{aligned}$$

此式の右邊に夫々試料の濃度を代入し且つ $k=750$ 。

$k=0.5$ として $\frac{dx}{dt}$ を計算せる處實測の初期反應速度と良好なる一致を示し、以上の假説の正しき事が證明された。

最後に著者は上に假定せるが如き $AlCl_3$, $GaCl_3$ の種々の錯化合物生成の可能性を、双極子能率の見地から立證してゐる。(佐川)

11. 氣體不均一系觸媒反應に於ける活性度と活性化エネルギー

H. H. Storch, J. Am. Chem. Soc.,
57, 1395~8 (1935).

不均一系觸媒反應に反應速度恒數式 $k=Ae^{-E/RT}$ を應用すると A 及活性化エネルギー E との間には次の如き關係が成立する。

$$A=C_0 e^{\alpha E} \dots\dots\dots (1)$$

茲に C_0 及 α は恒數であつて A は觸媒の活性度恒數と呼ばれてゐるものである。此の關係を始めて發見したのは Constable であつて彼は Taylor の活性中心説に確率を應用して巧に (1) なる關係を理論的に説明し得た。即ち E なる活性化エネルギーを要する様な活性中心の分布は (1) にて與へられるとしたのである。乍併 Constable の説のみにて説明されない多くの實驗事實が著者によつて指摘された。茲に於て著者は

$$A=SZ \dots\dots\dots (2)$$

なる關係を想定した。S は活性中心の數、Z は活性中心と吸着分子間のエネルギー交換の周波數である。而して著者は吸着の形式(多極或は單極吸着)從つて觸媒表面に於ける原子間隔等によつて Z は支配されるものとして、Constable の説にて説明されない多くの事實を之によつてよく説明した。尙ほ Bauxite による種々のアルコールの脱水反應に於て Dohse が Bauxite 1g に對して與へたる活性中心の數 2×10^{10} を (2) に代入し、實驗的に得たる A の値より Z を計算して $0.4 \times 10^{10} \sim 2 \times 10^{10} \text{sec}^{-1}$ なる値を得た。之を活性中心の振動數 10^{13}sec^{-1} と對照する時、之は可能なる數値であることが解る。

尙ほ著者は H 原子の添加、除去及轉位等を含む反應に於て、然も $E < 20 \text{ kcal}$ なる場合には、反應の大部分が所謂量子力學的エネルギー障壁通過によつて起るものにして、之も (1) なる關係を決定する重要な要素なりとしてゐるが、之を實驗的に確める事

は今の所困難なりとした。(平)

12. 廢物より酸化白金觸媒の製造

E. Baldeschwieler & L. A. Miksa, J. Am. Chem. Soc., 57, 977~8 (1935).

廢物より鹽化白金を抽出し、之より Voorhees & Adam [J. Am. Chem. Soc., 44, 1397 (1922)] の方法によつて再び白金觸媒を製造するに一般に其活性度は低下すると云はれてゐる。此原因として水素添加反應中に附着せる微量の妨害物質が残留し、之が觸媒再生の時に影響するものと考へられる。

そこで著者は廢物より 5 種類の方法で鹽化白金を造り之より Voorhees & Adam の方法で觸媒を再生し、heptadecyl-n-butylphenylethylene, maleic acid, benzaldehyde, nitrobenzene の水素添加に對する活性(水素吸收速度)を試験した。其結果次の方法が最も良好なる結果を示した。其方法は大概 Wichers の方法 [J. Am. Chem. Soc., 43, 1268 (1921)] によつて廢觸媒の灼熱せるものを精製した。即ち灼熱物を王水に溶かし、濾過液を蒸發乾固し(鹽酸を加へて3回)、之を稀鹽酸に溶かし過剰の鹽化アモモニウムによつて沈澱せしめる。之にアルコールを加へ濾過し沈澱物を灼熱して金屬白金に還元する。之を再び王水に溶かし比較的純粋なる H_2PtCl_6 とした。

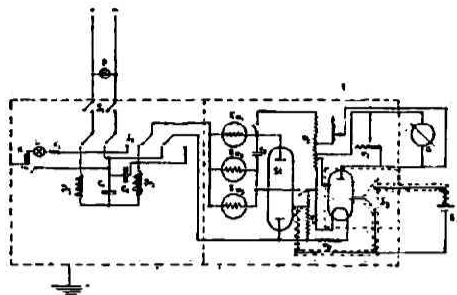
更に精製を行ふと反つて活性度が減少すると云ふ。此原因として恐らく他の白金屬元素が少量含まれ之が Promoter として働く爲であらうと云つてゐる。(前北)

13. 新しき真空管電壓計

H. Pollatschek, Z. Elektrochem.,
41, 340~4 (1935).

一般に真空管を電壓測定計器として利用するに際してその機構加熱用並びに陽極電壓供給用直流電源としては出來得る限り電壓變動率の少いものが望ましい。一般に供給されて居る直流電源(ベルリンでは440Vの直流を三線にて220Vとして配電して居る)をそのまま測定用計器に應用する事は、電源電壓の不安定並びに他より導入される交流等の影響の爲に不適當なる場合が多い。著者は圖に示す如き濾波平滑回路を用ふる事によつてこれらの直流電源を直接利用し充分なる結果を得た。圖に於て F は電源の極

性を吟味する爲のグリムランプ、 $S_1 S_2$ は各々二極及四極の切換開閉器である。 S_2 の一端は抵抗 W_1 、コン



トロールランプ L 、リレー R に接続されて、電源の接続を誤つた場合の短絡を防止する。 $D_1 D_2$ は誘導 5ヘンリー、直流抵抗 75 Ohm の Drossel $C_1 C_2$ は各8及16マイクロファラッドのコンデンサーで、これらの組合せによつて大約20ヘルツ以上の交流を濾波することが出来る。20ヘルツ以下約5ヘルツ邊まで又それ以下の交流脈動は E_w, E_{w_2}, E_{w_3} 及び St に依つて濾波平滑する。 E_w は鐵製の抵抗で E_w (H 20—60/60, Stabilovolt G. m. b. H., Berlin) はか

の如き状態に於ては 4170 Ohm, E_{w_2}, E_{w_3} (H 70—210/60) は 14600 Ohm である。 St は Glimnteiler (Typ St. V. 150/200) で Stabilisator としての用を爲し、最高200 mA の電荷を負はす事の出来るものである。電源に於ける10%の變動はそのアノードに於ては 0.145%, カソードに於ては 0.174% の變動を示すのみである。電圧計としての真空管には T 113 (A. E. G.) を用ふ。使用状態は陽極電壓 7V でこれは Glimnteiler の陽極より抵抗 W_2 を介して遮蔽グリッド電位 5V 並びにガルバノメーター G の補償電流と共に得る。陰極より制御電流及び制御グリッド負電壓 -3V を得。この負電壓と被測定電池 E_x とを切換へる爲のスイッチ S_3 には遮蔽された Photozellenkabel を用ひて特別の考案を施してある。ガルバノメーター G は 1.5×10^{-7} A を用ひその敏感度は對數的に巻いた抵抗 W_5 によつて調節する。これによつて $\pm 1mV$ の正確度を以て測定し得る。尙ほこの際グリッドに消費される電流は 10^{-11} A 以下である。測定は一般の陽極電流の變化を償却する方法による。(平林)